CATION ELECTROCOATING COMPOSITION

Patent number:

JP11323211

Publication date:

1999-11-26

Inventor:

YOSHIDA TATSUO; KIYOZAWA SUSUMU; AKIMOTO

YOSHIYUKI; YAMADA MITSUO

Applicant:

NIPPON PAINT CO LTD

Classification:

- international:

C08G18/58; C09D109/00; C09D133/00; C09D163/00; C09D175/04; C09D201/02; C09D5/44; C08G18/00;

C09D109/00; C09D133/00; C09D163/00; C09D175/04;

C09D201/02; C09D5/44; (IPC1-7): C08G18/58; C09D5/44; C09D109/00; C09D133/00; C09D163/00;

C09D175/04; C09D201/02

- european:

Application number: JP19980140943 19980522 Priority number(s): JP19980140943 19980522

Report a data error here

Abstract of JP11323211

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cation electrocoating composition excellent in low temperature curing properties at <=160 deg.C in a low solvent, less-generation of zinc gas pinholes, throwing power, anticorrosive properties, weatherability and workability and essentially containing no lead. SOLUTION: This cation electrocoating composition comprises (A) a pigment- dispersed paste in which the pigment is dispersed with (i) a resin having primary amino residues and (ii) a resin having tertiary and/or quaternary onium bases as pigment dispersing resins and the weight ratio of the resins (i) over (ii) is 70/30-30/70, (B) a cationic resin and (C) a curing agent. The ratio of contents (weight ratio) of the pigment over the total resins is specifically 1/3-1/7.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-323211

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号		FΙ						
C09D 5/44			C09D	5/44			A		
109/00				109/00					
133/00				133/00					
163/00				163/00					
175/04		175/04							
		審査請求	未請求 請求	表項の数 5	OL	(全 11	頁)	最終頁に続く	
(21) 出願番号	特顧平10-140943		(71) 出顧	人 000230	054				
				日本ペ	イント	株式会社	Ė		
(22) 出顧日	平成10年(1998) 5月22日			大阪府	大阪市:	北区大流	批27	厂目1番2号	
			(72)発明	者 古田	龍生				
				大阪府	寝屋川	市池田中	町194	登17号 日本ペ	
				イント	株式会	社内			
			(72)発明	者 清澤	進				
						市池田中	町19科	登17号 日本ペ	
				• • • •	株式会	社内			
			(72)発明	者 秋本					
			·	, ,			7町19和	番17号 日本ペ	
				•	株式会				
			(74)代理	人 弁理士	青山	葆	外14		
•								最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 カチオン電着塗料組成物

(57)【要約】

【課題】 低溶剤、160°C以下での低温硬化性、亜鉛ガスピン性、つき回り性、高耐食性、高耐候性、作業性に優れ、かつ鉛を実質上含有しないカチオン電着塗料組成物の提供。

【解決手段】 (A) 顔料分散用樹脂としての(i) 1 級アミノ基を有する樹脂と、(ii) 3 級および/または4 級オニウム塩基を有する樹脂で顔料を分散した顔料分散ペーストであって、前記樹脂(i)と(ii)の重量比が70/30~30/70であるもの、(B) カチオン性樹脂、および(C) 硬化剤を含有するカチオン電着塗料組成物であって、該カチオン電着塗料組成物における顔料と全樹脂の含有量比(重量比)が1/3~1/7であることを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【特許請求の範囲】

(A) 顔料分散用樹脂としての(i)1級 【請求項1】 アミノ基を有する樹脂と、

1

(ji)3級および/または4級オニウム塩基を有する樹脂 で顔料を分散した顔料分散ペーストであって、前記樹脂 (i)と(ii)の重量比が70/30~30/70であるもの、

- (B) カチオン性樹脂、および
- (C) 硬化剤を含有するカチオン電着塗料組成物であっ て、該カチオン電着塗料組成物における顔料と全樹脂の 含有量比 (重量比) が1/3~1/7であることを特徴 10 とするカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】 前記樹脂(i)および(ii)がそれぞれ、1 級アミノ基あるいは3級および/または4級オニウム塩 基を有するポリフェノール、脂肪族ポリオール、および 脂環式ポリオールのポリグリシジルエーテルから選ばれ ることを特徴とする請求項1記載のカチオン電着塗料組 成物。

【請求項3】 前記カチオン性樹脂(B)が、アミン変 性エポキシ樹脂系、アミン変性ポリウレタンポリオール 樹脂系、アミン変性ポリブタジエン樹脂系、オキサゾリ ドン環変性エポキシ樹脂系、またはアミン変性アクリル 樹脂系であることを特徴とする請求項1または2記載の カチオン電着塗料組成物。

【請求項4】 前記硬化剤(C)が、脂肪族、芳香族、 双環式ジ-またはポリ-イソシアネート架橋剤から選ばれ る請求項1~3のいずれかに記載のカチオン電着塗料組 成物。

【請求項5】 前記樹脂(i)および(ii)の樹脂骨格末端 がそれぞれ、脂肪族および/または芳香族カルボン酸で 変性されていることを特徴とする請求項1~4のいずれ 30 かに記載のカチオン電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なカチオン電 着塗料組成物に関する。本発明は、特に、低溶剤、低温 硬化性、亜鉛ガスピン性、つき回り性、髙耐食性、髙耐 候性、作業性に優れ、かつ鉛を実質上含有しない、カチ オン電着塗料組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】電着塗装は、エアスプレー塗装や静電ス ブレー塗装に比べてつき回り性が良く、かつ均一な塗膜 が得られ易いことを特徴とする。中でも、カチオン電着 塗装は、防錆性に優れ、耐食性、低温硬化性および平滑 性等の塗膜性能が要求される分野(例えば、自動車のボ ディ用プライマー塗装等)に使用されている。

【0003】一般に、カチオン電着塗料組成物は、カチ オン性樹脂(例えば、アミン変性エポキシ樹脂等)と架 **橋剤 (例えば、ブロックイソシアネート化合物等)、お** よび顔料分散樹脂で分散した顔料を含む顔料分散ペース トを、水性媒体中に分散された形態で提供される。カチ 50

オン電着塗料組成物を塗料浴に用い、被塗物を陰極と し、また対極を陽極として通電して被塗物上に析出塗膜 を形成させた後、該析出塗膜を焼き付けることにより、 架橋硬化された塗膜が形成される。

【0004】近年、上記カチオン電着塗料組成物には、 (1)高効率で塗装するための高いつき回り性、(2)エネル ギーコストを削減するために低温において短時間で焼き 付けること、および(3)亜鉛鋼板適性等が要求されてい る。しかしながら、これらの要求は、カチオン電着塗料 組成物に必要とされる顔料分散安定性と相反することか ら、現在までの技術において、これらの要求の両立は困 難であった。

【0005】例えば、顔料分散用樹脂として4級アンモ ニウム塩を含む樹脂を用いた場合、顔料分散安定性は優 れるが、160℃以下のいわゆる低温焼付け時において耐 食性が十分ではなく、つき回り性も低い。

【0006】顔料分散用樹脂として3級スルホニウム塩 を用いることも提案されている。この顔料分散樹脂を用 いた場合、低温焼付け時の耐食性やつき回り性には優れ るが、顔料の分散安定性に劣り、塗料浴の安定性が十分 でない。すなわち、このような樹脂を用いると、作業性 が低下する。

【0007】さらに、第1級アミンの酸中和塩を含む顔 料分散樹脂も提案されているが、これは、色相ムラ、ワ キの欠点を有する。

[8000]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、顔料 の分散安定性と、160℃以下のいわゆる低温焼付け時の 耐食性、高つき回り性および亜鉛ガスピン性の要求をい ずれも満足するカチオン電着塗料組成物を提供すること である。

[0009]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、 (A) 顔料分散用樹脂としての(i) 1 級アミノ基を有す る樹脂と、(ji)3級および/または4級オニウム塩基を 有する樹脂で顔料を分散した顔料分散ペーストであっ て、前記樹脂(i)と(ii)の重量比が70/30~30/70であ るもの、(B)カチオン性樹脂、および(C)硬化剤を 含有するカチオン電着塗料組成物であって、該カチオン 電着塗料組成物における顔料と全樹脂の含有量比(重量 比) が1/3~1/7であることを特徴とするカチオン 電着塗料組成物を提供する。

[0010]

【発明の効果】本発明のカチオン電着塗料組成物は、特 に、低溶剤、160℃以下での低温硬化性、亜鉛ガスピン 性、つき回り性、高耐食性、高耐候性、作業性に優れ、 かつ鉛を実質上含有しない。

[0011]

【発明の実施の形態】本願発明の顔料分散ペースト (A) に用いる顔料分散用樹脂は、(i)1級アミノ基を 有する樹脂と、(ii)3級および/または4級オニウム塩 基を有する樹脂との組み合わせを包含する。これらの樹 脂はいずれも、第1級アミノ基を酸で中和するか、ある いは3級および/または4級オニウム塩基を酸塩として 疎水性樹脂に導入することによって得られる。

【0012】1級アミノ基を有する樹脂(i)

1級アミノ基を有する樹脂(i)としては、ビスフェノー ルA型エポキシ樹脂と1分子中のイソシアネートの残基 が1.0~0.5モル当量有するイソシアネートとを反応させ て得られる疎水性エポキシ樹脂に、第一級アミノ基を導 10 入させたものが最も好ましい。ここで使用するエポキシ 樹脂は、一般にポリエポキシドである。このポリエポキ シドは1分子中に平均1個以上の1,2-エポキシ基を有す る。これらのポリエポキシドは180~1000のエポキシ当 量、特に、375~800のエポキシ当量を有することが好ま しい。エポキシ当量が180を下回ると、電着時に造膜で きず塗膜を得ることができない。1000を上回ると、1分 子当たりのカチオン基量が不足し十分な水溶性が得られ ない。

は、ポリフェノール(例えば、ビスフェノールA)のボ リグリシジルエーテルが挙げられる。これらは、例え ば、アルカリ存在下にて、ポリフェノールと、エピクロ ルヒドリンまたはジクロルヒドリンとをエーテル化する ことにより調製される。このポリフェノールは、ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2,2-プロパン、4,4'-ジヒド ロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) -1,1-エタンまたはその類似物であり得る。あるいは、 上記ポリエポキシドは、その分子末端を脂肪族もしくは 芳香族カルボン酸で変性したエポキシ樹脂、またはそれ 30 らの混合物であってもよい。

【0014】上述のエポキシ樹脂と反応させるために本 発明で用いるイソシアネートは、1分子中のイソシアネ ートの残基が1.0~0.5モル当量有すイソシアネートで、 エポキシ樹脂と反応することにより生成する疎水性エポ キシ樹脂のSP値を10.0~11.0に調製できるものであれ ば特に限定されない。イソシアネート基の導入はエポキ シ樹脂をより疎水性にする。

【0015】本発明で用いるイソシアネートの例として は、ブチルイソシアネートの様なモノイソシアネート 類、有機ポリイソシアネート類を部分的にブロックする 事により調製されるハーフブロック化イソシアネート等 があるが、ハーフブロック化イソシアネートを用いるの が好ましい。

【0016】有機ポリイソシアネートとブロック化剤と の反応は、必要に応じて錫系触媒の存在のもとで、撹拌 下、ブロック剤を滴下しながら40~50℃に冷却すること により行うことが好ましい。有機ポリイソシアネートと ブロック化剤との反応割合は、生成したハーフブロック **化イソシアネート1分子中のイソシアネート残基が、1. 50 ルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ヘプチルアル**

0~0.5モル当量、好ましくは、0.99~0.80モル当量とな るように、化学量論計算により、ブロック化剤の反応割 合を定めることができる。イソシアネート残基が1.0モ ル当量を上回るとエポキシ樹脂との反応時にゲル化する 可能性が生じる。0.5モル当量を下回るとエポキシ樹脂 と反応せずに残存する全ブロック化イソシアネートが増 え、水溶性を阻害するので好ましくない。

【0017】用い得る有機ポリイソシアネートは、1分 子中に平均で2個以上のイソシアネート基を有するもの であれば特に限定されない。代表的な例としては、トリ メチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシア ネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチ レンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネー ト、1,2-プチレンジイソシアネート、2,3-プチレンジイ ソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、エチリ ジンジイソシアネートおよびブチリデンジイソシアネー トのような脂肪族ジイソシアネート、1,3-シクロペンタ ンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネ ートおよび1,2-シクロヘキサンジイソシアネート、イソ 【0013】 このようなポリエポキシドの有用な部類に 20 ホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネー トなどの脂肪族環式ジイソシアネート、m-フェニレンジ イソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,41 **_ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソ** シアネートおよび1,4よフタレンジイソシアネートのよ うな芳香族ジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンメタ ンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシ アネート、もしくはその混合物、4,4'-トルイジンジイ ソシアネートおよび1,4キシリレンジイソシアネートの ような脂肪族-芳香族ジイソシアネート、ジアニシジン イソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシア ネートおよびクロロジフェニレンジイソシアネートのよ うな核置換芳香族ジイソシアネート、トリフェニルメタ ン-4,4',4"-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシア ネートベンゼンおよび2,4,6-トリイソシアネートトルエ ンのようなトリイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメ チルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートのような テトライソシアネート、トリレンジイソシアネート二量 体および三量体のような重合ポリイソシアネート等が挙 げられる。

> 【0018】本発明で用いるポリイソシアネートは、部 分的ブロッキング反応を容易にする種々の反応性をもつ イソシアネート基を有することが好ましい。ハーフブロ ック化イソシアネートを調製するために適当なブロック 化剤は、4~20個の炭素原子を有する低級脂肪族アルキ ルモノアルコールである。ブロック化剤に含まれる炭素 原子数が4を下回ると適正なSP値が得られず、20個を 上回ると防食性を低下させるので好ましくない。このよ うな低級脂肪族アルキルモノアルコールの具体例として は、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルア

5

コール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、3,3,5-トリメチルヘキサノール、デシルアルコール、ラウリルアルコールおよびステアリルアルコールのような低級脂肪族アルコールが挙げられる。

【0019】次いで、上述のエポキシ樹脂とハーフブロック化イソシアネートとを反応させることにより疎水性エポキシ樹脂を得る。反応は、好ましくは、140℃で約1時間保つことにより行う。エポキシ樹脂とハーフブロック化イソシアネートとの反応割合は、1:0.5~1:2.5とすることが好ましい。反応は、IRを用いて追跡することによりイソシアネート基が実質的に消失するまで行う。

【0020】この反応では、エポキシ樹脂に含まれる水 酸基とハーフブロック化イソシアネートにおけるブロッ クされていないイソシアネート基とが結合することによ りエポキシ樹脂の疎水性が向上する。そのことにより、 これを用いて得られるカチオン性樹脂を分散剤とする顔 料分散ペーストは分散安定性を有することになる。この 疎水性エポキシ樹脂は、好ましくは、10.0~11.0、さら に好ましくは10.2~10.6のSP値を有する。SP値は、 樹脂の極性を示す指標であり、例えば、水、ヘキサン滴 定による濁度法を用いて測定することができる。疎水性 エポキシ樹脂のSP値が11.0を上回ると樹脂の疎水性が 低下し顔料との間の相互作用が乏しくなるので顔料分散 ベーストの分散安定性が不十分となり、10.0を下回ると 樹脂の親水性が乏しくなるので水性である電着塗料とし ての保存安定性が悪くなる。疎水性エポキシ樹脂のSP 値はハーフブロック化イソシアネートの反応割合とハー フブロックイソシアネートを調製するブロック剤の適切・ な選択により調節することができる。

【0021】次いで得られた疎水性エポキシ樹脂に1級アミノ基を導入し、その後、場合によりこれを中和して親水性を付与し得る。そのことにより、顔料分散ベーストを水性媒体で希釈した場合に分散性および保存安定性を示す電着塗料を得ることができる。本発明では、1級アミノ基の導入は部分ケチミンキャップ化ポリアミンと疎水性エポキシ樹脂中のエポキシ基との反応により行われる。ケチミンキャップ化ポリアミンはキャップが外れて1級アミノ基が再生し、これを中和することにより、親水性にする。部分ケチミンキャップ化ポリアミンは、ポリアミン化合物とケトンを1級アミンの一部がキャップ化する量で反応させることにより得られる。

【0022】本発明に用いるポリアミン化合物の例としては、ジエチレントリアミン、アミノエチルエタノールアミン、アミノエチルピペラジンなどが挙げられる。これらのポリアミンをアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの様なケトンと反応させ、ケチミン誘導体とする。ケチミン生成反応は100°C以上で加熱して、生成水を留去することにより容易に進行する。

【0023】 この部分ケチミンキャップ化ポリアミンと 50

エポキシ樹脂との反応は、120°Cで1時間保つ条件のもとで行い、その後90°Cに冷却し、一級アミノ基を再生させる為に適量の純水を入れケチミン化されていた一級アミノ基を再生させる。

【0024】更に一級アミノ基は、無水酸により部分アミド化することにより、アミノ基導入量を調整してもよい。アミド基は一般に親水性基であり、アミド基を導入することでアミノ基に依らず顔料分散樹脂の水溶性を補うことが出来る。1分子中の一級アミノ基が1.6~4.0個のものを無水酸でアミド化し、1分子中に一級アミノ基を平均1.0~3.0個、好ましくは平均1.2~2.4個有するように調整する。アミド基を導入することにより、水溶性を低下させることなく再溶解性等の塗料作業性を向上させることが出来る。アミド化に使用される無水酸の例としては、プロピオン酸無水物、無水酢酸等が挙げられるが無水酢酸が好ましい。1分子中のアミド基の数は、好ましくは平均0.6~3.0個、より好ましくは0.8~2.0個である。

【0025】<u>3級オニウム塩基を有する樹脂(ii-1)</u>

3級オニウム塩基を有する樹脂(ii-1)は、上記1級アミノ基を有する樹脂(i)において記載したものと同様の疎水性エポキシ樹脂、または分子末端を脂肪族もしくは芳香族カルボン酸で変性したエポキシ樹脂、あるいはそれらの混合物において、分子中のエポキシ基に適当な3級化剤を反応させることにより、本発明の3級オニウム塩基としては、3級スルホニウム基、3級ホスホニウム塩基しては、3級スルホニウム基、3級ホスホニウム基等が挙げられる。3級オニウム塩基は、例えば、前記エポキシ樹脂中のエポキシ基を1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール、ジメチロールプロピオン酸、エチレングリコールブチルエーテルから調製される3級化剤を反応させることにより導入することができる。導入される3級オニウム塩基は、1分子中に平均0.5~2個、好ましくは平均0.9~1.5個有するように調整する。

【0026】4級オニウム塩基を有する樹脂(ii-2) 顔料分散樹脂(A)としての使用に適した4級オニウム 塩基を有する樹脂(ii-2)は、1級アミノ基(i)または3 級オニウム塩基を有する樹脂(ii)について記載したもの と同様の疎水性エポキシ樹脂であり得る。前記エポキシ 樹脂のエポキシ基を、適当な4級化剤で4級化に転化す ることによって、4級オニウム塩基を有する樹脂が得ら れる。ここで、4級オニウム塩基は、4級アンモニウム 基をいう。例えば、前記エポキシ樹脂への4級アンモニ ウム基の導入は、ジメチルエタノールアミン、乳酸を反 応させ、エチレングリコールブチルエーテルを溶媒とし て用いて調製される4級化剤でエポキシ基を4級化する ことにより達成される。導入される4級オニウム塩基 は、ポリエポキシド1分子中に平均0.5~2個、好まし くは平均1.5~2個有するように調整する。

【0027】顔料分散ペースト(A)

10

本発明の成分である顔料分散ペースト(A)は、上記顔 料分散樹脂と適当な顔料との混合物である。使用し得る 顔料の例としては、カーボンブラック、酸化チタン、亜 鉛華、ベンガラなどの着色顔料、ケイ酸アルミニウム、 カオリン、クレー、タルクなどの体質顔料、ストロンチ ウムクロメート、塩基性ケイ酸鉛、塩基性硫酸鉛、リン モリブデン酸アルミニウム(防錆顔料)などの合成顔料 を用いることができる。顔料分散ベースト(A)に含ま れる上記顔料分散樹脂は、1級アミノ基を有する樹脂 (i)と、3級および/または4級オニウム塩基を有する 樹脂(ii)を、重量比70/30~30/70で組み合わせたもの である。上記重量比の範囲外では、低温硬化性、亜鉛ガ スピン性、つき回り性、高耐食性、作業性に優れるとい ろ、本発明のカチオン電着塗料組成物の特徴が十分に得 られないため、好ましくない。本発明のカチオン電着塗 料組成物は、鉛系防錆顔料を実質上含有しないことを特 徴とする。「鉛系防錆顔料を実質上含有しない」とは、 鉛系顔料を全く使用しないか、または使用しても希釈塗 料(電着浴へ加える際のカチオン電着塗料組成物の状 態) における鉛イオン濃度が800ppm以下、好ましくは50 20 Oppm以下となるような量であることをいう。鉛イオン濃 度が高いと環境に有害であるばかりでなく、平滑性が低 下し得る。

【0028】本発明の顔料分散ペースト(A)におい て、前記顔料分散樹脂は、固形分として1~40重量部、 好ましくは5~30重量部含有され、また、カチオン電着 塗料組成物の全固形分に対し1~20重量%、好ましくは 1~15重量%である。上記顔料は、カチオン電着塗料組 成物中の顔料と全樹脂の含有量比(重量比)が1/3~ 1/7の範囲となるように含有される。カチオン電着塗 料組成物中の顔料と全樹脂の含有量比が1/3を超える と、亜鉛ガスピン性および耐食性が低下し、また、1/ 7より小さいと、つき回り性や作業性が低下するため、 いずれも好ましくない。

【0029】本発明のカチオン電着塗料組成物は、カチ オン性エポキシ樹脂(B)と架橋剤(C)を中和剤を含 む水性媒体中に分散したメインエマルションと、上述の 顔料分散ペースト(A)を混合することによって調製さ れる。

カチオン性樹脂(B)_

本発明に使用し得るカチオン性樹脂(B)は、酸により 中和されるアミノ化樹脂であればよく、既知の任意のカ チオン性樹脂であってよい。そのような樹脂としては、 例えば、特公昭54-4978号、同56-34186号などのアミン 変性エポキシ樹脂系、同55-115476号などのアミン変性 ポリウレタンポリオール樹脂系、特公昭62-61077号、特 開昭63-86766号などのアミン変性ポリブタジエン樹脂 系、特開平5-30632号のオキサゾリドン環変性エポキシ 樹脂系、特開昭63-139909号、特公平1-60516号などのア ミン変性アクリル樹脂系などである。

【0030】硬化剤(C<u>)</u>

硬化剤(C)としては、解離温度が100~160℃のブロッ クポリイソシアネートが挙げられる。硬化剤(C)とし てのブロックポリイソシアネートは、別の成分として組 成物中に存在してもよく、また他の成分と一体化しても よい。例えばハーフブロック化ポリイソシアネートをカ チオン樹脂(B)と反応して、カチオン樹脂(B)に架 **橋能力を付与してもよい。ブロックポリイソシアネート** を含有しない場合には、硬化性が不足し、ブロックポリ イソシアネートの解離温度が100℃未満であると塗膜の 流動性が非常に悪いため平面部の平滑性が低下し、好ま しくない。また、塗料の安定性にも問題がある。他方、 解離温度が160℃を越えると本発明の目的である低温焼 付時での硬化性が不足し、防食性が低下する。

【0031】かかる解離温度が100℃~160℃のブロック ポリイソシアネートは従来電着塗料用ビヒクル成分とし て用いられている全てのポリイソシアネート類が使用で きるが、低温硬化においてはブロック剤を選択する必要 がある。代表的なポリイソシアネート類を以下に例示す る。トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジ イソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘ キサメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソ シアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチ レンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネー ト、エチリデンジイソシアネート、ブチリデンジイソシ アネートなどの脂肪族ジイソシアネート、1,3-シクロペ ンタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシ アネート、1,2-シクロヘキサンジイソシアネート、イソ ホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネー トなどの脂肪族環式ジイソシアネート、m-フェニレンジ イソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4' **-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソ** シアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネートなどの芳 香族ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソ シアネート、2,4-または2,6-トルエンジイソシアネート またはそれらの混合物、4.4'-トルイジンジイソシアネ ート、1,4キシレンジイソシアネートなどの脂肪族-芳 香族ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネー ト、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、クロ 40 ロジフェニルジイソシアネートなどの核置換芳香族ジイ ソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソ シアネート、1.3.5-トリイソシアネートベンゼン、2,4, 6-トリイソシアネートトルエンなどのトリイソシアネー ト、4,4'-ジフェニルージメチルメタン-2,2',5,5'-テト ライソシアネートなどのテトライソシアネート、トルエ ンジイソシアネートダイマー、トルエンジイソシアネー トトリマーなどの重合したポリイソシアネートなどがあ る。好ましくは、脂肪族または脂環族系イソシアネート を使用する。

【0032】100~160℃での温度で解離するブロック剤

としては、触媒の存在下であってもよい。このようなブ ロック剤としては、例えば芳香族系ポリイソシアネート の場合には、1-クロロ-2-プロパノール、エチレンクロ ルヒドリンなどのハロゲン化炭化水素、n-プロパノー ル、フリフリルアルコール、アルキル基置換フリフリル アルコールなどの脂肪族または複素環式アルコール類、 フェノール、m-クレゾール、p-ニトロフェノール、p-ク ロロフェノール、ノニルフェノールなどのフェノール 類、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケ トンオキシム、アセトンオキシム、シクロヘキサンオキ シムなどのオキシム類、アセチルアセトン、アセト酢酸 エチル、マロン酸エチルなどの活性メチレン化合物、そ の他、カプロラクタムなどを挙げることができ、特に好 ましいものはオキシム類、フェノール類、アルコール類 ではフリフリルアルコールとアルキル基置換フリフリル アルコールである。脂肪族または脂環族ポリイソシアネ ートの場合は、上記のうちフェノール類とオキシム類が よい。

【0033】硬化剤(C)の解離触媒を用いる場合は、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫などの有機錫化合物が使用できる。触媒の濃度は、通常、硬化剤(C)の0.1~6重量%である。

【0034】メインエマルションは、上記カチオン性樹脂(B)と硬化剤(C)を重量比80:20から60:40の範囲で水性媒体中に混合した後、中和剤を添加して中和することにより得られる。硬化剤の使用量は、少な過ぎると硬化性不足となり、あるいは多すぎると塗膜焼付け時の脱離物が大量に発生し、塗膜の平滑性低下や大量のヤニ、煙による公害発生等の問題がある。

【0035】ことで使用する中和剤は、塩酸、硝酸、リ ン酸、ギ酸、酢酸、ヒドロキシ酢酸、スルファミン酸、 乳酸のような無機酸または有機酸である。中和剤の量 は、少なくとも20%、好ましくは30~60%の中和率を達 成する量であればよい。水性媒体中としては、水並びに 種々の有機溶剤であってよい。本発明での使用に適した 溶剤の例としては、炭化水素類(例えば、キシレンまた はトルエン)、アルコール類(例えば、メチルアルコー ル、n-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、 2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、 プロピレングリコール)、エーテル類(例えば、エチレ ングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール モノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシル エーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、 3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリ コールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ ブチルエーテル)、ケトン類(例えば、メチルイソブチ ルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセチルア セトン)、エステル類(例えば、エチレングリコールモ ノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ ブチルエーテルアセテート)、並びにそれらの混合物が 挙げられる。これらの溶剤の使用量は塗料全体に対して約0.01~25重量%、好ましくは0.05~15重量%である。 [0036] 本発明のカチオン電着塗料組成物は、上述の如く、顔料分散ペースト(A)と上記メインエマルションを、カチオン電着塗料組成物における顔料と全樹脂の含有量比(重量比)が1/3~1/7の範囲となるように混合して製造される。

【0037】カチオン電着塗料組成物には、上記成分の他に、水混和性有機溶剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の常用の塗料用添加剤や溶剤を含むことができる。

【0038】本発明で実施される電着塗装は、塗料浴温20~40°C、印加電圧50~500V、通電時間は被塗物が塗料浴中に完全に浸漬している状態で30秒~10分など従来から常用されている条件で行われる。必要な電着塗膜の厚さは、焼付け塗膜として5~50μm、好ましくは10~35μmである。

【0039】本発明における電着塗膜の焼付けは被塗物温度で100°C~200°C、好ましくは130°C~160°Cであり、通常、5分~50分間である。ただし、前記電着塗膜は、160°C以上の高温で焼付けた場合でも、本願発明の特徴とする高耐食性が低下するものではない。

【0040】本発明方法を適用し得る金属素材としては、従来一般に電着塗装される金属、例えば、鉄、銅、亜鉛メッキ材、アルミおよびそれらの合金等であってよい。上記金属素材は、製造後そのまま、あるいはリン酸亜鉛処理等の化成処理を施されたもののいずれであってもよい。

[0041]

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例において、使用する「部」および「%」はいずれも、特に断りない限り重量部および重量%を表す。

製造例1:1級アミノ基を有する樹脂を含有する顔料分 散用樹脂の調製

撹拌装置、冷却管、窒素導入管および温度計を装備した 反応容器に、イソホロンジイソシアネート(以下、IP DIと略す)222.0重量部を入れ、メチルイソブチルケトン(以下、MIBKと略す)39.1重量部で希釈した 後、ジブチル錫ラウレート0.2重量部を加えた。その 後、50℃に昇温した後、2-エチルヘキサノール(以下、 2EHと略す)131.5重量部を撹拌下、乾燥窒素雰囲気中で2時間かけて滴下した。適宜、冷却するととにより、反応温度を50℃に維持した。その結果、2-エチルヘキサノールハーフブロック化IPDIが得られた(樹脂 固形分90.0%)。

【0042】次いで、エピコート&28(油化シェルエポキシ社製ピスフェノールA型エポキシ樹脂:エポキシ当50 量182~194)376.0重量部、ピスフェノールA114.0重

11

量部およびオクチル酸29.2を撹拌装置、冷却管、窒素導 入管および温度計を装備した反応容器に仕込んだ。反応 混合物を窒素雰囲気中130°Cに加熱し、ジメチルベンジ ルアミン0.15重量部を添加して、発熱反応のもと170℃ で1時間反応させることにより、エポキシ当量649を有 するビスフェノールA型エポキシ樹脂を得た。次いで、 140℃に冷却した後、製造例1で調製した2-エチルヘキ サノールハーフブロック化 IPD I 396.8重量部を加え た。混合物を140℃に1時間保持し、反応させた。SP 値10.6の疎水性エポキシ樹脂を得た。エチレングリコー 10 ルモノブチルエーテル323.2重量部を加えて希釈した 後、反応混合物を100℃に冷却した。次に、アミノエチ ルエタノールアミンのメチルイソプチルモノケチミンの 78.3%M I B K 溶液188.8重量部を加えた。 この混合物 を110℃で1時間保温した後、90℃まで冷却し、脱イオ ン水360.0重量部を加えて、更に30分間撹拌を継続する ことにより、前記エポキシ樹脂のケチミン化保護基を1 級アミノ基に転化した。この混合物から過剰の水とMI BKを減圧下で除去した後、エチレングリコールモノブ チルエーテル588.1重量部で希釈して、1級アミノ基を 有する顔料分散樹脂ビヒクルAとした(樹脂固形分50 %)。表1に、使用した各成分および配合量をまとめ る。

【0043】 【表1】 * [

成分	重量部	固形分量
2EH ^-フブロック{ヒ IPD I * ⁷		
イソホロンジイソシアネート(IPDI)	222.0	222. 0
メチルイソブチルケトン(MIBK)	39. 1	-
ジブチル錫ラウレート	0.2	0.2
2-IFAn+9/-A(2EH)	131.5	131.5
It 3-1828b)	376.0	376.0
ピスフェノー&A	114.0	114.0
オクチル酸	29. 2	29. 2
ジメチルベンジルアミン	0. 15	0. 15
2EHハーフプロッタイヒ IPDI*'	396. B	357. 1
エチレングリコールモノブチルエーテル	323. 2	_
ケチミン ^{c)}	188. 8	147.8
脱イオン水	360.0	
希釈剤		
エチレングリコールモノブテルエーテル	588. 1	· –
除去したMIBKおよび	327. 7	
水		
樹脂固形分(%)	50	

a): 2-エチ&ヘキサノー&ハーフブロックイヒイソネロンジイソシアネート

b): エピコート828;油化シェルエポキシ社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂

c):アミノエチルエタノールアミンのメチルイソプチルモノケチミン目を分78、3%MIBK溶液

* [0044]

製造例2:4級アンモニウム基を有する樹脂を含有する顔料分散用樹脂の調製

(1)4級化剤の調製

成 分	重量部	固形分量
ジメチルエタノールアミン	87.2	87.2
75%乳酸水溶液	117.6	88.2
エチレングリコールモノブチルエーテル	39.2	<u> </u>

【0045】適当な反応容器に、ジメチルエタノールアミン87.2重量部、75%乳酸水溶液117.6重量部およびエチレングリコールモノブチルエーテル39.2重量部を順に加え、65℃で約半時間撹拌して、4級化剤を調製した。【0046】(2)4級アンモニウム基を有する樹脂の調製

次に、エボン (EPON) 829 (シェル・ケミカル・カンパニー社製ビスフェノールA型エボキシ樹脂;エボキシ当量193~203) 710.0重量部とビスフェノールA289.6重量部を適当な反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、150~160℃に加熱した。初期発熱反応が生じた。反応混合物を150~160℃で約1時間反応させ、次いで、120℃に冷却した後、製造例1で調製した2-エチルへキサノールハーフ

ブロック化IPDI (MIBK溶液) 498.8重量部を加えた。反応混合物を110~120℃に約1時間保ち、次いで、エチレングリコールモノブチルエーテル1390.2重量部を加え、混合物を85~95℃に冷却し、均一化した後、上記(1)で調製した4級化剤196.7重量部を添加した。酸価が1となるまで反応混合物を85~95℃に保持した後、脱イオン水37.0重量部を加えて、エポキシービスフェノールA樹脂において4級化を終了させ、4級アンモニウム基を有する顔料分散用樹脂Bとした(樹脂固形分50%)。表2に、使用した各成分および配合量をまとめる。

【0047】 【表2】 12

成 分	重量部	固形分量
ユポン829*1	710. 0	681. 2
£222 1−4 8	289. 6	289.6
2EHヘーフプロックイヒ IPD(゚゚)	498. 8	448. 9
4級化劑	196. 7	141.4
エチレングリコールモノブチおエーテル	1390. 2	
脱イオン水	37. 0	
希釈剤		
エチレングリコールモノブチルユーテル		
樹脂固形分(%)	50	

a):シュル・クミカル・カンパニー社製ヒスフェノールA型エホキシ街脂、エホキシ当量193~203

b):製造例1で調製した2-エテルヘキサノールハーフプロック化インホロンシインシアネート

【0048】製造例3:3級スルホニウム基を有する樹 脂を含有する顔料分散用樹脂の調製

適当な反応容器に、エポキシ当量188のビスフェノール A型エポキシ樹脂(ダウ・ケミカル・カンパニー社製) 382.2重量部とビスフェノールA 117.8重量部を仕込み、 窒素雰囲気下、150~160℃で1時間反応させ、120℃に 冷却した後、製造例1で調製した2-エチルヘキサノール ハーフブロック化IPDI (MIBK溶液) 209.8重量 部を加えた。140~150℃で1時間反応させた後、エチレ ングリコールモノブチルエーテル205.0重量部を加えて6*

*0~65°Cに冷却した。そとへ、1-(2-ヒドロキシエチルチ オ)-2-プロバノール408.0重量部、脱イオン水144.0重量 20 部、ジメチロールプロピオン酸134重量部を加え、酸価 が1となるまで65~75℃で反応させ、エポキシ樹脂に3 級スルホニウム基を導入し、脱イオン水1595.2重量部を 加えて3級化を終了させることにより、顔料分散用樹脂 ビヒクルCを得た(樹脂固形分30%)。表3に、使用し た各成分および配合量をまとめる。

[0049]

【表3】

成分	重量部	固形分量
ピスフェノールA型エポキシ樹脂。)	382. 2	382. 2
E27=1-4A	117.8	117.8
ZEHヘーフプロックイビIPD1゚゚	209.8	188. 8
エチレングリコールモノブチルエーテル	205. 0	-
3級化剤 *1	686. 0	270.0
脱イオン水	1595. 2	
樹脂固形分(%)	30	

a): エホキシ当量188のヒスフェノールA型エホキシ樹脂(タウ・クミカル・カンハニー社製)

b):製造例1で調製した2-エチルヘキサノールハーフプロック化イソホロンシイソシアネート

c):1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール+脱イオン水+

ジメチロールプロピオン酸

【0050】製造例4:カチオン性樹脂の製造 撹拌機、冷却管、窒素導入管、温度計および滴下漏斗を 装備したフラスコに、2,4-/2,6-トリレンジイソシアネ ート (重量比=8/2) 92重量部、MIBK 95重量部お よびジブチル錫ジラウレート0.5重量部を仕込んだ。反 応混合物を撹拌下、メタノール21重量部を滴下した。反 50 応は主に、60~65℃の範囲で行い、ⅠRスペクトルの測

応は、室温から始め、発熱により60℃まで昇温した。そ の後、30分間反応を継続した後、エチレングリコールモ ノ-2-エチルヘキシルエーテル57重量部を滴下漏斗より 滴下した。更に、反応混合物に、ビスフェノールA-プ ロピレンオキシド5モル付加体42重量部を添加した。反 定において、イソシアネート基に基づく吸収が消失する まで継続した。

【0051】次に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから既知の方法で合成したエポキシ当量188のエポキシ樹脂365重量部を反応混合物に加えて、125℃まで昇温した。その後、ベンジルジメチルアミン1.0重量部を添加し、エポキシ当量410重量部になるまで130℃で反応させた。続いて、ビスフェノールA87重量部を加えて120℃で反応させたところ、エポキシ当量は1190となった。その後、反応混合物を冷却し、ジエタノールアミン11重量部、N-エチルエタノールアミン24重量部およびアミノエチルエタノールアミン24重量部およびアミノエチルエタノールアミン0ケチミン化物の79重量%MIBK溶液25重量部を加え、110℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分80%となるまで希釈し、ガラス転移温度が22℃のカチオン性樹脂A(樹脂固形分80%)を得た。

【0052】製造例5:架橋剤 I の合成

製造例4と同様のフラスコに、2,5-および2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ビシクロ〔2.2.1〕へブタン(三井東圧社製、イソシアネート当量103)刀3重量部、MIBK333重量部およびジブチル錫ジラウレート0.01重量部を仕込んだ。反応混合物を70℃まで昇温した。反応混合物が均一に溶解した後、メチルエチルケトオキシム610重量部を2時間かけて滴下した。滴下終了後、反応温度を70℃に保持したまま、IRスペクトルの測定において、イソシアネート基に基づく吸収が消失するまで反応を継続することにより、メチルエチルケトオキシムブロック化架橋剤Iが得られた(樹脂固形分80%)。

【0053】製造例6:架橋剤IIの合成

2,5-および2,6-ビス (イソシアナトメチル) - ビシクロ 30 [2.2.1] ヘブタンの723重量部代わりに I P D I 779重 量部を用いたこと以外は上記製造例6 と同様にして、メチルエチルケトオキシム化架橋剤IIが得られた(樹脂固形分80%)。

【0054】製造例7:架橋剤IIIの合成

製造例4と同様のフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型3量体(コロネートH X、日本ポリウレタン社製)199重量部、MIBK32重 量部およびジブチル錫ラウレート0.2重量部を仕込み、5 0℃まで昇温した。フラスコ外部から冷却して、反応系の温度を50℃に維持しながら、メチルエチルケトオキシム87重量部を2時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃に昇温し、この温度で、IRスペクトルの測定において、イソシアネート基に基づく吸収が消失するまで反応を継続することにより、メチルエチルケトオキシムブロック化架橋剤IIIが得られた(樹脂固形分90%)。【0055】実施例1

) (i)メインエマルションの調製

製造例4のカチオン性樹脂と、製造例5架橋剤Iを固形分配合比75:25で均一に混合した。その後、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルを、固形分に対して3%となるように添加した。これに、氷酢酸を加えて、中和率43.0%となるように中和し、更にイオン交換水を加えてゆっくり希釈した。固形分が36.0%となるように、減圧下でMIBKを除去することにより、メインエマルションとした。

【0056】(ji)顔料分散ペーストの調製

20 製造例1および3の顔料分散用樹脂ビヒクルAおよびC を固形分配合比30:70で混合して混合物を調製した。次 に、サンドグラインドミルに、前記混合物(固形分とし て60.0重量部)、50%乳酸4.2重量部、並びにカーボン ブラック2.0重量部、カオリン100.0重量部、二酸化チタ ン80.0重量部、リンモリブデン酸アルミニウム18.0重量 部およびイオン交換水(調製する顔料分散ペーストの固 形分が56%となるような量)を入れ、粒度10μm以下に なるまで分散して、鉛フリー顔料分散ペーストを得た。 【0057】上記で調製したメインエマルション1696.7 重量部および顔料分散ペースト337.9重量部を、イオン 交換水1958.9重量部およびジブチル錫オキサイド6.5重 量部と混合して、固形分20.0重量%のカチオン電着塗料 組成物を調製した。カチオン電着塗料組成物中の顔料含 有量と全樹脂含有量の固形分重量比は1/4.5であっ た。上記で使用した各成分の配合比を表4にまとめる。 [0058]

【表4】

Δ,											10
		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
頭料/樹脂」	七率	1/4.5	1/3	1/4.5	1/7	1/4.5	1/4. 5	1/4.5	1/4. 5	1/4.5	1/4. 5
基体樹脂		75	75	75	75	.75	75	75	75	80	60
架橋剤	NBDI	25	25	25	25	25	25			20	40
栗橋剤Ⅱ	IPDI							25			
架橋剤川	HDI								25		
分散樹脂A	1 N	30	50	-50	50	70	50	50	50	50	50
分散樹脂B	4 N	_	_	_	_	_	50	50	50	_	_
分散樹脂C	3 S	70	50	50	50	30	-	-	-	50	50
耐食性	塩水浸漬試験	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ED性	亜鉛ガスピン性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	つき回り性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
作業性	コンタミ性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	研ぎムラ性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	•	比較例									
		1	2	3	4	5	6				
加料/樹脂	t 率	1/4.5	1/4. 5	1/4. 5	1/2	1/10	1/4.5				
基体樹脂		60	60	60	60	60	60				
架橋剤!	NBDI	40	40	40	40	40	40				
架橋割(IPDI										
架橋前川	HDI .										
分散樹脂A	1 N	100			50	50	90				
分散樹脂 B	4 N		100								
分散樹脂C	3 S		,,,,,,,,,,,,	100	50	50	10]			
耐食性	塩水浸渍試験	Δ	×	0	Δ	Δ	Δ]			
ED性	亜鉛ガスピン性	0	0	×	×	0	Δ]			
	つき回り性	Δ	×	0	0	×	Δ				
作業性	コンタミ性	3	5	1	5	3	3]			
	研ぎムラ性	3	5	1	3	3	3	1			

【0059】上記で調製したカチオン電着塗料組成物を 用いて、塩水浸漬耐食性、亜鉛ガスピン性、つき回り 性、コンタミ性および研ぎムラ性を以下の手順で評価し た。

評価手順

(a)塩水浸漬耐食性試験

上記で調製したカチオン電着塗料組成物を、リン酸亜鉛 処理した冷延鋼板(寸法:70×150mm) に乾燥膜厚20μ mとなるように電着した後、160℃で10分間焼き付け て、カチオン電着塗膜を形成した。上記カチオン電着塗 膜を5%食塩水に55°Cで240時間浸漬した後、カット部 をテープ剥離した。カット部両側の剥離幅により、以下 40 り、つき回り性を調べ、以下の基準で評価した。 の基準で評価した。

評価基準:

 $\bigcirc:<3\,\mathrm{mm}$

△:4~6 mm

 $\times:>6$ mm

【0060】(b)亜鉛ガスピン性

化成処理を行った亜鉛メッキ鋼板(寸法:70×150mm) を、200V、220V、240V、200Vおよび280Vへそれぞ れ5秒で昇圧した後、175秒で電着した。その後、水洗 し、160℃で10分間焼き付けて、カチオン電着塗膜を得

た。得られた塗膜の塗面状態を目視観察し、ガスピンの 30 有無により、以下の基準で評価した。ととで、亜鉛ガス ピンとは、電着塗装時に水の電気分解により発生した水 素ガスがスパークすることで発生する微細なピンホール をいろ。

評価基準:

〇:280V以上においてもガスピン無し

△:220~260Vでガスピン無し

×:200Vでガスピン有り

【0061】(c)つき回り性上記試験手順(b)と同様に して得られた電着塗膜において、フォードパイプ法によ

評価基準:

〇:つき回り性良好(22㎝以上)

×:つき回り性不良(22cm未満)

【0062】(d)コンタミ性

上記(a)と同様のリン酸亜鉛処理した冷延鋼板に、前処 理化成液の希釈液をスポット的に滴下して乾燥させた。 その後、上記カチオン電着塗料組成物を、乾燥膜厚20μ mとなるように電着した後、160℃で10分間焼き付け て、カチオン電着塗膜を形成した。形成した塗膜の状態 50 を目視観察し、5(=良好)から1(=不良)までの5

段階で評価した。

【0063】(e)研ぎムラ性

上記(a)と同様のリン酸亜鉛処理した冷延鋼板の表面半 分をサンドペーパーで研磨した後、鋼板表面に上記カチ オン電着塗料組成物を、乾燥膜厚20µmとなるように電 着した後、160℃で10分間焼き付けて、カチオン電着塗 膜を形成した。形成した塗膜の状態(外観。膜厚差)を 目視観察し、5 (=良好)から1 (=不良)までの5段 階で評価した。

19

【0064】上記実施例1~10における評価結果を表 10 4に示す。

【0065】実施例2<u>~10</u>

表4に示す配合でメインエマルションおよび顔料分散へ ーストを調製し、さらにそれらとイオン交換水およびジ ブチル錫オキサイドを表4に示す量で混合して、固形分 20.0重量%のカチオン電着塗料組成物を調製した。表4 には、各カチオン電着塗料組成物中の顔料含有量と全樹 脂含有量との固形分重量比も示す。上記で得られた各カ チオン電着塗料組成物を用いて、実施例1と同様の評価 を行った。結果を表4に示す。

【0066】比較例1~6

表4に示した配合でメインエマルションおよび顔料分散 ペーストを調製し、さらにそれらを、イオン交換水195 * *8.9重量部およびジブチル錫オキサイド6.5重量部と混合 したこと以外は、上記実施例1と同様にして、固形分2 0.0重量%のカチオン電着塗料組成物を調製した。表4 には、各カチオン電着塗料組成物中の顔料含有量と全樹 脂含有量との固形分重量比も示す。

【0067】得られたカチオン電着塗料組成物を用い、 塩水浸漬耐食性、ガスピン性、つき回り性、コンタミ性 および研ぎムラ性を、上記実施例1と同様の手順で評価 した。結果を表4に示す。

【0068】表4の結果より、顔料分散用樹脂として、 1級アミノ基含有樹脂、3級オニウム塩基含有樹脂ある いは4級オニウム塩基含有樹脂のいずれか1種のみを含 む比較例1~3は、電着塗装性、作業性および耐食性の いずれかのみが優れているものの、これらの特性全てを 満足するものではないことが分かる。また、上記顔料分 散用樹脂として、本発明で定義する組み合わせ以外の組 み合わせを含む比較例6は、カチオン電着塗膜としての 機能を十分に発現しないことも分かる。対照して、本発 明の実施例1~10のカチオン電着塗料組成物は、電着 塗装性(すなわち、ガスピン性およびつき回り性)、作 業性(すなわち、コンタミ性および研ぎムラ性)並びに 塩水浸漬耐食性のいずれの特性にも優れた塗膜を与える ととが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

C 0 9 D 201/02

// C08G 18/58

C O 9 D 201/02 C 0 8 G 18/58

FΙ

(72)発明者 山田 光夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ イント株式会社内